

## 明 細 書

### 多層熱収縮性フィルム及びそれからなるラベルが熱収縮装着された容器 技術分野

- [0001] 本発明は環状オレフィン系樹脂を含む収縮フィルムに関し、より詳しくは、比重が小さく、熱収縮時に指紋による白化が起こらず、要求されるヘーズ(透明性)、光沢、耐衝撃強度、収縮応力、腰(硬さ)等のレベルを維持しながら、熱収縮特性、ミシン目特性に優れたラベル用として最適な環状オレフィン系樹脂を含む多層熱収縮性フィルムに関する。

### 背景技術

- [0002] 緑茶、スポーツ飲料、ジュース、飲料水等は瓶やペットボトルといった容器に充填されて販売される場合が多い。その際、他商品との差別化や商品の視認性向上のために、容器外側に、印刷が施された熱収縮性ラベルを装着する。ラベルの材質としてはポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン等がある。
- [0003] また、容器がペットボトルの場合、リサイクルのために使用後回収したペットボトルからフレークやペレットに再生されることが多くなってきている。消費者がペットボトルと熱収縮性ラベルとを分別して廃棄しやすいように、即ち、手でペットボトルから熱収縮性ラベルを剥離しやすいように熱収縮性ラベルには予めミシン目加工が施されている。しかしながら、熱収縮性ラベルが着いたままの状態での廃棄されるペットボトルもかなりある。
- [0004] この場合の分離工程の概略を以下に説明する。回収されたペットボトルは、人手、質量分離機、X線検査等によって、ガラス瓶、缶、塩ビボトル等他の容器から選別される。次いで、ペットボトルは数mm～10mm角に粉碎され、比重分離機によって、比重が1未満の熱収縮性ラベル粉碎体やキャップが除去される。更に、風力分離機によって、比重が1以上の熱収縮性ラベル粉碎体が除去される。こうして得たペットボトル粉碎体から、所期の再生ペットフレークまたは再生ペットペレットが得られる。
- [0005] 前記した比重分離機とは、粉碎体を水中に入れ、水に浮くもの(比重が1未満の熱

収縮性ラベルやキャップ)と水に沈むもの(比重が1以上の熱収縮性ラベルやペットボトル粉砕体)とを分離する装置であり、また、風力分離機とは、粉砕体を払って、下から風を当て熱収縮性ラベル粉砕体を吹き飛ばす装置である。各々の原理から、比重分離機は単位時間当たりの処理能力が大きいのに対し、風力分離機のそれは小さい。このため、比重分離機で除去できる比重が1未満の熱収縮性ラベルが要望されている。

[0006] しかしながら、前記のラベルのうちポリスチレンラベルやポリエステルラベルは比重が1より大きいため、リサイクル工程において比重分離機で分離できないという問題がある。

[0007] 一方、ポリオレフィンラベルは比重が1未満であるが、腰や光沢が不十分であり、有機溶剤によるセンターシール加工では製造することができないという問題がある。さらに、ポリオレフィンラベルは熱収縮温度を高くしないと収縮しないため、耐熱性のない、例えば非耐熱ペットボトルには使用できないという問題がある。

[0008] このような欠点を克服するものとして、環状オレフィン系樹脂を含む多層熱収縮性フィルムが開示されている(例えば、特開2002-234115号公報の特許請求の範囲または第3頁段落0012-第6頁段落0040、特開2001-162725号公報の特許請求の範囲または第3頁段落0017-第5頁段落0031参照)。

## 発明の開示

[0009] しかしながら上記従来の技術にかかる多層熱収縮性フィルムは、ラベル用熱収縮性フィルムに求められる種々の特性、特に重要視される特性である熱収縮率、ミシン目適性(縦方向の引裂伝播強度)、指紋付着部の熱収縮時での白化の防止、ヘーズ、光沢、腰、耐衝撃強度、収縮応力等を全て満足させるものではない。

[0010] また、最近ではスーパー、コンビニ等におけるホットウォーマー用途や自動販売機におけるホットベンダー用途が急速に拡大しているが、特許文献1、2で開示された多層熱収縮性フィルムは表面の耐熱性、耐ブロッキング性、滑性が劣るため、フィルム同士(容器同士)がブロッキングするという不具合があること、及び、裏面の耐熱性、耐ブロッキング性、滑性が劣るため、フィルムと容器とがブロッキングするという不具合

があることから前記の用途には使用できないという欠点があった。

[0011] 本発明が解決しようとする課題は、これらの全てを満足させるラベル用として最適の熱収縮性フィルムを提供することにある。

[0012] 前記の課題を解決するため本発明の第1の態様にかかる発明は、環状オレフィン系樹脂55〜95質量%と直鎖状低密度ポリエチレン45〜5質量%との樹脂組成物からなる表裏フィルム層と、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体95〜55質量%又は該共重合体を主成分とする樹脂組成物95〜55質量%と環状オレフィン系樹脂5〜45質量%との樹脂組成物からなる中間フィルム層とを有する少なくとも3層以上積層された多層熱収縮性フィルムであって、且つ、90℃温水に10秒間浸漬したときの横方向の熱収縮率が50%以上あり、縦方向の引裂伝播強度が800〜350mNの多層熱収縮性フィルムであることを特徴とする。

[0013] また、前記プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体を主成分とする樹脂組成物がプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体と石油樹脂とからなる樹脂組成物であることを特徴とする。

また、前記プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体を主成分とする樹脂組成物がプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体と石油樹脂と低結晶性エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体及び／又は低結晶性プロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体とからなる樹脂組成物であることを特徴とする。

[0014] また、少なくともフィルムの片面の濡れ張力が38〜48mN/mの範囲にあることを特徴とする。

[0015] さらに、このような多層熱収縮性フィルムからなるラベルが容器本体に熱収縮装着された容器であることを特徴とする。

[0016] また、前記の課題を解決するため本発明の第2の態様にかかる発明は、下記樹脂組成物(1)からなる表裏フィルム層と下記樹脂組成物(2)からなる中間フィルム層とを有する少なくとも3層以上積層された熱収縮性フィルムの表フィルム層の前記中間フィルム層側と反対側の主面にオーバーコート層が設けられた多層熱収縮性フィルムであることを特徴とする。

樹脂組成物(1):環状オレフィン系樹脂55〜95質量%と直鎖状低密度ポリエチ

レン45〜5質量%とからなる樹脂組成物。

樹脂組成物(2):プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体95〜55質量%又は該共重合体を主成分とする樹脂組成物95〜55質量%と環状オレフィン系樹脂5〜45質量%とからなる樹脂組成物。

[0017] また、前記多層熱収縮性フィルムの裏フィルム層の前記中間フィルム層側と反対側の主面にインナーコート層がさらに設けられた多層熱収縮性フィルムであることを特徴とする。

[0018] さらに、このような多層熱収縮性フィルムからなるラベルが容器本体に熱収縮装着された容器であることを特徴とする。

[0019] なお、本願は日本国出願の特願2003-166133(2003年6月11日)および特願2003-283297(2003年7月30日)を基礎として優先権主張を伴うものである。

#### 図面の簡単な説明

[0020] [図1]センターシール加工方法を示す簡略図である。

[図2]実施例1で得た印刷図柄を説明する平面図である。

[図3]本発明の第1の態様にかかる多層熱収縮性フィルムを模式的に示す断面図である。

[図4]本発明の第2の態様にかかる多層熱収縮性フィルムを模式的に示す断面図である。

[図5]多層熱収縮性フィルムからなるラベルが熱収縮装着された容器を示す簡略図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0021] (第1の発明態様にかかる実施の形態)

以下に、本発明の第1の態様にかかる内容を説明すると共に、好ましい実施の形態を記述する。

[0022] 本発明の表裏フィルム層を形成する構成成分の一つである環状オレフィン系樹脂とは、具体的には例えば、(a)エチレンまたはプロピレンと環状オレフィン(例えばノルボルネン及びその誘導体やテトラシクロドデセン及びその誘導体など)とのランダム共

重合体、(b)該環状オレフィンの開環重合体または $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、(c)前記(b)の重合体の水素添加物、(d)不飽和カルボン酸及びその誘導体等による前記(a)〜(c)のグラフト変性物などである。該環状オレフィン系樹脂の比重は好ましくは1.00〜1.06であり、GPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)法により測定される数平均分子量は好ましくは1000〜100万のものである。

[0023] また、該環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度は、好ましくは50〜130℃、より好ましくは65〜100℃、更に好ましくは70〜80℃である。50℃未満では、フィルム表面の耐熱性が低下し、熱がかかると表面が粘着するようになり、収縮ラベルとして使用する場合、装着ライン上で容器同士がブロッキングする現象が発生しやすい傾向にあり、又、自然収縮率が大きくなりすぎる傾向にある。

[0024] 一方、130℃を超えると横方向の熱収縮率が小さくなりすぎる傾向にある。

[0025] ところで、本明細書中では『〜』は以上・以下を示し、例えばA〜Bであるとは、A以上B以下であることを示す。

[0026] 本発明の表裏フィルム層を形成する他の構成成分である直鎖状低密度ポリエチレンの密度は、好ましくは0.910〜0.935g/cm<sup>3</sup>、より好ましくは0.912〜0.930g/cm<sup>3</sup>、さらに好ましくは0.915〜0.925g/cm<sup>3</sup>である。

[0027] 密度が0.910g/cm<sup>3</sup>未満の場合には、フィルム表面の耐熱性が低下する傾向にある。

[0028] 一方、密度が0.935g/cm<sup>3</sup>を超える場合には、耐熱性が向上する反面、延伸の際に高温でないと延伸できなくなり、フィルム全体が白っぽくなりヘーズ(透明性)の悪いフィルムとなる傾向にあり、又、横方向の熱収縮率が小さくなる傾向にある。

[0029] また、該直鎖状低密度ポリエチレンのメルトフローレート(MFR)(190℃、21.18N)は、好ましくは0.2〜30g/10min、より好ましくは0.5〜25g/10min、さらに好ましくは1.0〜20g/10minである。MFRが0.2g/10min未満の場合には環状オレフィン系樹脂との混練分散が悪くなり、表面状態の悪いフィルムとなる傾向にある。一方、MFRが30g/10minを超える場合には熔融粘度が低くなり、Tダイから吐出される熔融ポリマー皮膜の流延安定性に劣る傾向にある。

[0030] 直鎖状低密度ポリエチレンにおいて、エチレンと共重合される $\alpha$ -オレフィンとして

は少なくとも1種の炭素数4〜12の $\alpha$ -オレフィンが好ましく、これらの中でもエチレンと1-ブテンもしくは1-ヘキセンとの2元共重合体、又はエチレンと1-ブテンと1-ヘキセンとの3元共重合体がより好ましい。これらの中でも、さらに好ましいのはエチレンと1-ヘキセンとの2元共重合体である。

- [0031] 環状オレフィン系樹脂と直鎖状低密度ポリエチレンの混合比率は、環状オレフィン系樹脂55〜95質量%、直鎖状低密度ポリエチレン45〜5質量%、好ましくは環状オレフィン系樹脂60〜90質量%、直鎖状低密度ポリエチレン40〜10質量%、より好ましくは環状オレフィン系樹脂65〜90質量%、直鎖状低密度ポリエチレン35〜10質量%である。
- [0032] 直鎖状低密度ポリエチレンの混合比率が45質量%を越える場合には、ヘーズ(透明性)が悪くなる傾向にある。
- [0033] 一方、直鎖状低密度ポリエチレンの混合比率が5質量%未満の場合には、熱収縮する際の指紋付着部の白化現象を完全に抑制することが難しくなる傾向にあり、又、コロナ放電処理を施す場合にはフィルム表面の滑性の維持が難しくなる傾向にある。
- [0034] なお、表面フィルム層と裏面フィルム層の樹脂構成、即ち、表面フィルム層と裏面フィルム層の環状オレフィン系樹脂や直鎖状低密度ポリエチレンの種類(MFRの差違も含む)は、同じものであっても異なるものであってもよい。また、それらを2種類以上含むものであってもよい。また、樹脂組成比も同じものであっても異なるものであってもよい。
- [0035] より好ましくは表面フィルム層と裏面フィルム層とは樹脂構成及び樹脂組成比が同じものである。
- [0036] 表裏フィルム層を形成する樹脂組成物には、本発明の本質を損なわない範囲内で、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、滑剤、紫外線防止剤、安定剤、着色剤、低密度ポリエチレン、あるいは他の樹脂等公知のものを合目的的に添加してもよい。
- [0037] ところで、表裏フィルム層を形成する樹脂組成物として石油樹脂を添加すると、フィルムの表面光沢性を向上させることができるが、本発明者らが検討したところ、石油樹脂は加熱に伴ってその粘着性が増大するため、フィルムを熱収縮する装着ライン上でラベル同士がブロッキングする虞があり、その添加量はできる限り少ない方が好

ましいことを見出した。なお、本発明で言う石油樹脂とは脂肪族系炭化水素樹脂、芳香族系炭化水素樹脂、脂環族系炭化水素樹脂、又はそれらの水素添加物等一般に石油樹脂と呼称されるもの、あるいはロジン、ロジンエステル、テルペン樹脂等を意味する。

[0038] 直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)は、チーグラ・ナッタ触媒により重合されてなるチーグラ・ナッタ触媒系のものを用いてもよいが、メタロセン触媒により重合されてなるメタロセン触媒系のものを用いることが好ましい。これは、チーグラ・ナッタ触媒系のLLDPEを用いた場合では、指紋白化や透明性を向上させるために石油樹脂を添加する必要がある一方、メタロセン触媒系のLLDPEを用いた場合は、石油樹脂を添加しなくても指紋白化や透明性を十分に向上しつつ、当該石油樹脂の添加に起因する上記ブロッキング現象を防止できることによる。また、メタロセン触媒系のLLDPEは、チーグラ・ナッタ触媒系のLLDPEと比べて、加熱による粘着性の増大が顕著に少ないことにもよる。ここで、チーグラ・ナッタ触媒系とは、小松ら「メタロセン触媒でつくる新ポリマー」、1999年(工業調査会発行)14頁〜22頁に記載された触媒を示し、またメタロセン系触媒とは、同書22頁〜36頁に記載された触媒を示す。本発明に係わるLLDPEは、上記のメタロセン触媒の中でも、二つのシクロペンタジエニル骨格を配位子として持つ周期律表第4族遷移金属化合物によって好適に製造される。

[0039] なお、本明細書中で説明する直鎖状低密度ポリエチレンとは、密度範囲が、 $0.900 \sim 0.935 \text{ g/cm}^3$ であるものをいう。

[0040] 本発明の中間フィルム層に用いられるプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体とは、プロピレンを主成分とするランダム共重合体であり、 $\alpha$ -オレフィンとしては炭素数2〜12(3は除く)のもの、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン等からなるものが好ましく、共重合体は2種類以上の $\alpha$ -オレフィンを含むものであってもよい。また、異なる種類(MFRの差違も含む)のプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体の混合物であつてもよい。プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体としては、より好ましくはプロピレン-エチレンランダム共重合体又はプロピレン-エチレン- $\alpha$ -オレフィン3元ランダム共重合体である。更に好ましくはエチレン含有量が2

ー8モル%、最も好ましくは4ー7モル%のプロピレンーエチレンランダム共重合体である。

- [0041] 中間フィルム層を形成するプロピレンー $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体には、石油樹脂を添加することがより望ましい。石油樹脂を添加することにより、横方向の熱収縮率が大きくなるという効果が得られる。石油樹脂の添加量は、プロピレンー $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体100質量部に対して好ましくは5ー70質量部、より好ましくは25ー55質量部である。
- [0042] 石油樹脂の添加量が5質量部未満の場合には添加による効果が小さく、70質量部を超える場合には硬く脆くなり、強度の小さい物性の劣るフィルムとなり、又フィルム製造時に樹脂が押出機のスクリーに巻き付き、いわゆるブリッジを起こし易くなり、吐出圧変動を起こし、安定吐出ができ難くなる傾向にある。
- [0043] 本発明で言う石油樹脂とは脂肪族系炭化水素樹脂、芳香族系炭化水素樹脂、脂環族系炭化水素樹脂、又はそれらの水素添加物等一般に石油樹脂と呼称されるもの、あるいはロジン、ロジンエステル、テルペン樹脂等をいい、特に、これらの水素添加物がより好ましい。
- [0044] 中間フィルム層には、前記プロピレンー $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体に低結晶性エチレンー $\alpha$ -オレフィン共重合体及び／又は低結晶性プロピレンー $\alpha$ -オレフィン共重合体を添加することが望ましい。低結晶性エチレンー $\alpha$ -オレフィン共重合体及び／又は低結晶性プロピレンー $\alpha$ -オレフィン共重合体を添加することにより、フィルムの耐衝撃強度が向上するという効果が得られる。
- [0045] 低結晶性エチレンー $\alpha$ -オレフィン共重合体、低結晶性プロピレンー $\alpha$ -オレフィン共重合体としてはエチレン又はプロピレンを主成分とする低結晶性の樹脂であれば特に限定するものではない。好ましい樹脂として、例えば、低結晶性のエチレンー1-ブテン共重合体が挙げられる。なお、本明細書中で説明する低結晶性の樹脂とは、示差走査熱量計(DSC)では明確な融点ピークが確認されないものの、X線回折では特徴的なピークを若干確認できるような樹脂をいう。
- [0046] 低結晶性エチレンー $\alpha$ -オレフィン共重合体及び／又は低結晶性プロピレンー $\alpha$ -オレフィン共重合体の添加量は、プロピレンー $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体100質



量部又はプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体と石油樹脂との樹脂組成物100質量部に対して、好ましくは3-30質量部、より好ましくは、5-20質量部である。添加量が3質量部未満の場合には添加による効果が小さく、30質量部を超える場合にはフィルムの腰(硬さ)が低下する傾向にある。

[0047] 本発明の中間フィルム層は、前記したプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体又は該共重合体を主成分とする樹脂組成物と環状オレフィン系樹脂との樹脂組成物からなる。環状オレフィン系樹脂とは前記したものであって、表裏層を形成する環状オレフィン系樹脂と同じものであってもよいし違うものであってもよいが、同じものの方がより好ましい。

[0048] その混合量は、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体95-55質量%又は該共重合体を主成分とする樹脂組成物95-55質量%と環状オレフィン系樹脂5-45質量%、好ましくはプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体94-65質量%又は該共重合体を主成分とする樹脂組成物94-65質量%と環状オレフィン系樹脂6-35質量%、より好ましくはプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体93-70質量%又は該共重合体を主成分とする樹脂組成物93-70質量%と環状オレフィン系樹脂7-30質量%である。

[0049] プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体又は該共重合体を主成分とする樹脂組成物が95質量%を超え、環状オレフィン系樹脂が5質量%未満の場合には、縦方向の引裂伝播強度が大きくなる傾向にあり、又、腰(硬さ)が低下する傾向にある。

[0050] 一方、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体又は該共重合体を主成分とする樹脂組成物が55質量%未満、環状オレフィン系樹脂が45質量%を超える場合には、縦方向の引裂伝播強度が小さくなりすぎたり、ヘーズ(透明性)や光沢が悪くなったりする傾向にある。

[0051] 中間フィルム層には、本発明の本質を損なわない範囲内で、帯電防止剤、滑剤、紫外線防止剤、安定剤、着色剤、直鎖状低密度ポリエチレン、あるいは他の樹脂等公知のものを合目的的に添加してもよい。

[0052] 表裏フィルム層及び中間フィルム層の厚さの構成比は、好ましくは表フィルム層/中間フィルム層/裏フィルム層=1/2-10/1、より好ましくは表フィルム層/中間

フィルム層／裏フィルム層＝1／3～7／1、更に好ましくは、表フィルム層／中間フィルム層／裏フィルム層＝1／3～5／1である。トータルのフィルム厚さは通常30～70  $\mu\text{m}$ が好ましい。

- [0053] 印刷インキとの密着性を向上させるため、フィルムの片面にコロナ放電処理を施すのが望ましい。又、印刷面の反対面にオーバーコートをする場合には、フィルムの両面にコロナ放電処理を施すのが望ましい。
- [0054] コロナ放電処理強度としては、濡れ張力が38～48mN／mを維持できるような強度が好ましい。
- [0055] 濡れ張力が38mN／m未満では、印刷インキやオーバーコート剤との密着性が劣る傾向にある。一方、濡れ張力が48mN／mを超えると、フィルムの滑性が悪くなる傾向にある。
- [0056] 本発明のフィルムは公知の方法によって製造することができる。フィルムの形態としては平面状、チューブ状の何れであってもよいが、生産性(原反フィルムの幅方向に製品として数丁取りが可能)や内面に印刷が可能という点から平面状がより好ましい。平面状の場合の製造方法としては、例えば、複数の押出機を用いて樹脂を溶融し、Tダイから共押出し、チルドロールで冷却固化し、縦方向にロール延伸をし、横方向にテンター延伸をし、熱固定し、冷却し、少なくとも片面にコロナ放電処理をし、巻取機にて巻き取ることによりフィルムを得る方法が例示できる。また、チューブラー法により製造したフィルムを切り開いて平面状とする方法も適用できる。
- [0057] 縦方向の延伸は必ずしも必要ではないが、フィルムの横方向への裂け易さを改善するために若干の縦方向の延伸を行う方が望ましい。
- [0058] 縦方向にロール延伸する条件としては以下の範囲がより好ましい。即ち、予熱ロールの温度は70～90℃、延伸するための第1ニップロール、第2ニップロールの温度は80～95℃、延伸倍率は1.05～1.30倍、そして延伸時間はできるだけ短い方が好ましく、具体的には0.1～0.3秒が好ましい。
- [0059] 横方向のテンターによる延伸条件としては以下の範囲がより好ましい。即ち、温度110～120℃でフィルムを充分予熱した後、延伸ゾーンを少なくとも2ゾーンに分けて延伸ゾーン入り口側の温度を95℃以下とし、延伸ゾーン出口側の温度を85℃以下

とするのが好ましい。

[0060] そして延伸倍率は4.5〜5.5倍とするのが好ましい。又、延伸時間は5〜12秒が好ましい。

[0061] 熱固定の条件としては以下の範囲がより好ましい。即ち、温度70℃〜80℃で時間4〜7秒かけて3〜8%弛緩させながら熱固定を行うのが好ましい。

[0062] かくして得たフィルムから収縮ラベルを作製する方法を以下に例示する。前記の実質的に一軸延伸の範疇にある倍率比で製造したフィルムの、コロナ放電処理面に、グラビア印刷等適宜の方法によって印刷を施す。

[0063] 印刷方法としては、通常、グラビア印刷が好ましく、印刷インキとしては、フィルムと密着性がよいものであれば特に限定するものではない。例えば、ウレタン系樹脂と硝化綿との混合物やアクリル樹脂を樹脂分とするインキが例示できる。

[0064] 印刷する面は表フィルム層側であつても裏フィルム層側であつてもよいが、より光沢を出すために、通常、フィルムの裏フィルム層、即ち、ラベルにしたときの内面となる層に印刷する。

[0065] 印刷の図柄は、図2で示すような、ラベルにしたときの上端部と下端部とが非印刷部8となるように、間欠的な図柄になっており、その間隔(非印刷部8)は80mm以下、通常3〜40mm程度である。又、図2で示すように、フィルムがスリットされる位置9を非印刷部8とすることにより、後記するセンターシールのシール代(通常、3〜20mm幅程度)の両端部に相当する部分も非印刷部となるような図柄が一般的である。

[0066] かくして得た印刷済みの平面状熱収縮性フィルムからチューブ状のラベルを得るために有機溶剤によるセンターシールを行う。このセンターシール加工について図1に基づいて説明する。図1は代表的なセンターシール加工方法を表す簡略図であり、1は両端部を封筒貼り状に折り畳んだフラット状フィルム、2はセンターシールしてなるチューブ状フィルム、3はセンターシール部、4はシール代、5は有機溶剤を塗布するノズル、6はニップロールを示す。フィルムは図1の矢印方向に走行し、ノズル5からシール代4に有機溶剤が塗布され、ニップロール6にて圧着することにより、チューブ状フィルムを作製する。次いで、これを適宜の長さにカットして収縮ラベルが得られる。なお、センターシールの速度は通常100〜250m/分、好ましくは130〜200m/

分である。

- [0067] 用いる有機溶剤は、フィルムの表裏フィルム層を溶解又は膨潤させるものであれば特に限定するものではない。安定した生産性という点からは、有機溶剤としてシクロヘキサンまたはシクロヘキサンを主成分としメチルエチルケトン等を副成分とするものがより好ましい。
- [0068] なお、ミシン目加工は前記のセンターシールの直前に行うのがよい。
- [0069] 本発明の多層熱収縮性フィルムは、90℃温水に10秒間浸漬したときの横方向の熱収縮率が50%以上あり、縦方向の引裂伝播強度が800〜350mN、好ましくは750〜350mNである。熱収縮率がこのように大きいので、例えば、図5で示すように、容器本体15の肩部までラベル14を被せても十分な収縮性と残留収縮応力とがあり、又、縦方向の引裂伝播強度がこのように小さいので、ミシン目加工の施された収縮ラベル14を容器本体15から手で容易に剥離することができる。
- [0070] このような物性を有するフィルムは、各層の樹脂構成・樹脂組成、各層の厚みの比、縦方向と横方向の延伸条件(予熱温度、延伸倍率、延伸温度、延伸速度)、熱固定条件等を前記した範囲内で組み合わせることにより容易に得られる。
- [0071] なお、90℃温水に10秒間浸漬したときの横方向の熱収縮率の上限は、ラベル用として求められる種々の物性とのバランスから70%程度に抑えることが望ましい。又、沸騰水に10秒間浸漬したときの横方向の熱収縮率は60〜80%程度である。
- [0072] 本発明の収縮ラベルの比重を1未満(印刷インキやオーバーコート剤を含めての比重)とすると、リサイクルの点からペットボトル用としてより好ましいものとなる。
- [0073] 本発明の熱収縮性フィルムから作製された収縮ラベル14が装着される容器本体15としてはペットボトルが前記したように好ましいが、これに限定するものではなく、その他のプラスチック容器やガラス製容器であっても構わない。
- [0074] 次に代表的な実施例を比較例と共に挙げて説明する。本発明で使用した物性値の測定及び評価は以下によった。
- [0075] 90℃温水中(又は沸騰水中)における横方向の熱収縮率の測定は以下の方法によった。即ち、熱収縮性フィルムから縦×横=100mm×100mmのサンプル10枚を切り取る。そしてこのサンプルの1枚を90℃の温水(又は沸騰水)に10秒間浸漬させ

、すぐに取り出して冷水(約25℃)にて冷却した後、横方向の長さL(mm)を測定する。そして $100-L$ を算出する。同様のことを残りの9枚のサンプルで繰り返し、計10枚の平均値(10点平均値)を90℃(又は沸騰水)の横方向の熱収縮率とした。

- [0076] 縦方向の引裂伝播強度の測定は以下の方法によった。即ち、株式会社東洋精機製作所製軽荷重引裂試験機を使用し、JIS P 8116に準拠して測定した(10点平均値)。
- [0077] ヘーズ値の測定は以下の方法によった。即ち、日本電色工業株式会社製NDH2000を使用し、JIS K 7105に準拠して測定した(10点平均値)。
- [0078] 光沢度の測定は以下の方法によった。即ち、日本電色工業株式会社製Gloss Meter VG2000を使用し、JIS K 7105に準拠して測定した(10点平均値)。
- [0079] 横方向の収縮応力の測定は以下の方法によった。即ち、フィルムの横方向×フィルムの縦方向=150mm長×10mm幅にサンプルを切り出し、間隔が100mmになるようにフィルムの横方向に標線を入れ、チャック間距離100mmでサンプルを新東科学株式会社製 HEIDON 17 PEELING TESTERにセットした後、90℃の温水中に30秒間浸漬し、この間の最大応力を測定する。同様に計10枚のサンプルについて最大応力を測定し、その平均値(10点平均値)を収縮応力とした。
- [0080] 腰(硬さ)の測定は、株式会社東洋精機製作所製 LOOP STIFFNESS TESTERを用いて測定した(10点平均値)。
- [0081] 指紋付着部の白化の評価は、収縮ラベルの表面フィルム層面を手で触った後、ペットボトルに熱収縮装着し、該接触部の白化の度合いを目視にて評価し、白化が認められたものは×、認められなかったものは○とした。
- [0082] (実施例1)
- 表裏フィルム層となるエチレンと環状オレフィンとのランダム共重合体(三井化学株式会社製 APEL8009T)68質量%と、1-ヘキセンを共重合成分とするメタロセン触媒により重合されてなるメタロセン触媒系の直鎖状低密度ポリエチレン(三井化学株式会社製 エボリュースP2320)31質量%と、エボリュースP2320をベース樹脂とし合成シリカを10質量%含むマスターバッチ1質量%との樹脂組成物、及び、中間フィルム層となる

石油樹脂を含有するプロピレン-エチレンランダム共重合体(三井化学株式会社製F239V)72質量%と、低結晶性エチレン-1-ブテン共重合体(三井化学株式会社製タフマーA4085)8質量%と、エチレンと環状オレフィンとのランダム共重合体(三井化学株式会社製 APEL8009T)20質量%との樹脂組成物を、それぞれ別個の押出機に投入し185℃の共押出し用Tダイから共押出しし、25℃のチルドロール上に引き取り冷却固化させた後、予熱ロール温度80℃、第1ニップロール温度85℃、第2ニップロール温度90℃、延伸時間0.25秒で縦方向に1.2倍のロール延伸を行い、次いで118℃で9秒間予熱した後、第1延伸ゾーン(延伸ゾーン入り口側)90℃、第2延伸ゾーン(延伸ゾーン出口側)77℃、各々フィルムの滞留時間5秒(従って延伸時間は10秒)で、横方向に5.0倍のテンター延伸をし、同テンター内で温度75℃で時間6秒かけて幅方向に7%弛緩させながら熱固定し、約25℃の冷風でフィルムを冷却し、次いでフィルムの片面を3.5w・分/m<sup>2</sup>の強度でコロナ放電処理し、巻き取った(コロナ放電処理面の濡れ張力を測定すると46mN/mであった)。

[0083] このフィルムの厚さは、表裏フィルム層が共に8μm、中間フィルム層が34μm、トータル50μmであった。このフィルムの横方向の熱収縮率(90℃温水10秒と沸騰水10秒の)、縦方向の引裂伝播強度、ヘーズ、光沢度、90℃温水中の横方向収縮応力、腰(硬さ)を表1に示す。

[0084] (実施例2)  
中間層の樹脂組成をF239Vを65質量%、タフマーA4085を7質量%、APEL8009Tを28質量%とした以外、実施例1と同様にして多層熱収縮性フィルムを得た。このフィルムの横方向の熱収縮率(90℃温水10秒と沸騰水10秒の)、縦方向の引裂伝播強度、ヘーズ、光沢度、90℃温水中の横方向収縮応力、腰(硬さ)を表1に示す。

[0085] (比較例1)  
中間層の樹脂組成をF239Vを45質量%、タフマーA4085を5質量%、APEL8009Tを50質量%とした以外、実施例1と同様にして多層熱収縮性フィルムを得た。このフィルムの横方向の熱収縮率(90℃温水10秒と沸騰水10秒の)、縦方向の引裂伝播強度、ヘーズ、光沢度、90℃温水中の横方向収縮応力、腰(硬さ)を表1に示す。

## [0086] (比較例2)

中間層の樹脂組成をF239Vを90質量%、タフマーA4085を10質量%とした以外、実施例1と同様にして多層熱収縮性フィルムを得た。このフィルムの横方向の熱収縮率(90℃温水10秒と沸騰水10秒の)、縦方向の引裂伝播強度、ヘーズ、光沢度、90℃温水中の横方向収縮応力、腰(硬さ)を表1に示す。

## [0087] (実施例3)

中間層の樹脂組成を、45質量%のF239Vと5質量%のタフマーA4085と50質量%の比較例2で得たフィルムの粉碎品との混合物(APEL8009Tの中間層に占める割合は約12質量%)とした以外、実施例1と同様にして多層熱収縮性フィルムを得た。このフィルムの横方向の熱収縮率(90℃温水10秒と沸騰水10秒の)、縦方向の引裂伝播強度、ヘーズ、光沢度、90℃温水中の横方向収縮応力、腰(硬さ)を表1に示す。

## [0088] &lt;表1&gt;

(表 1)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
熱収縮率 (%)					
90℃×10秒	58	58	58	59	56
沸騰水×10秒	66	66	66	67	66
引裂伝播強度(mN)	642	558	696	323	834
ヘーズ (%)	2.72	2.89	2.56	3.30	2.24
光沢 (%)					
縦方向	129	127	130	121	131
横方向	143	140	144	136	145
収縮応力 (Mpa)	6.7	6.7	6.6	6.9	6.2
硬さ (硬さ) (mN)					
縦方向	22.2	23.0	21.7	25.5	19.1
横方向	24.3	25.1	23.8	29.3	23.0

## [0089] (実施例4)

実施例1で得たフィルムのコロナ放電処理面にグラビア印刷機で所定図柄の5色印刷を施した。印刷図柄はフィルムの幅方向に4丁取りで(4分割スリット可能な)、又それぞれの端部は非印刷部となるものを使用した。次に、スリッター機で4丁に(4分割)スリットした。

[0090] 次いで丸形状の1本線のミシン目加工を施しながら(図は省略)、図1に示すような機構のセンターシール装置を用い、有機溶剤としてシクロヘキサン100質量部とメチルエチルケトン5質量部との混合溶剤を用い、印刷面が内面になるようにして加工速度150m/分でセンターシールしチューブ状の熱収縮性ラベル(原反)を作製した。なお、折り径は108.5mm、シール代は4mm幅であった。次いで、このチューブを80mm長にカットして筒状熱収縮性ラベルとし、ペットボトルを挿入し、表面フィルム層面を手で触った後、湿熱方式の収縮トンネル(長さ5m、蒸気圧0.03〜0.07MPa)



を用いて90℃、7秒湿熱処理して、該ラベルをペットボトルに熱収縮装着させた。ラベルはタイトにボトルに密着しており、手で触ったところ(指紋付着部)に白化が認められず(評価○)、又シワ、アバタ等のない美しいものであった。また、ミシン目から手で容易にラベルを剥離することができた。

[0091] (比較例3)

表裏フィルム層の樹脂組成に、アペル8009Tを99質量%、ベース樹脂としてのエボリューSP2320に10質量%の合成シリカを含ませたマスターバッチを1質量%用いた以外、実施例1と同様にして多層熱収縮性フィルムを得た。

[0092] 次いで、実施例4と同様にしてこのフィルムから筒状熱収縮性ラベルを得、ペットボトルに熱収縮装着させたところ、手で触ったところが白化し(評価×)、商品価値のないものであった。

[0093] 以上説明したように、本発明の第1の態様にかかるフィルムは軽く、比重を1未満とするとペットボトルのリサイクル工程において比重分離機による分離が可能となる。また、熱収縮時に指紋付着部が白化しない。さらに、要求されるヘーズ(透明性)、光沢、耐衝撃強度、収縮応力、腰(硬さ)等のレベルを維持しながら、熱収縮特性(高熱収縮率)とミシン目特性(縦方向の低引裂強度)に優れる。

[0094] また、表裏フィルム層における直鎖状低密度ポリエチレンをメタロセン触媒系として、石油樹脂の添加量を大幅に削減するまたは全く添加しないことにより、指紋白化や透明性を十分に向上しつつ、フィルムを熱収縮する装着ライン上でラベル同士がブロッキングするのを防止することができる。

[0095] (第2の発明態様にかかる実施の形態)

以下に、本発明の第2の態様にかかる内容を説明すると共に、好ましい実施の形態を記述する。

[0096] 本発明の第2の態様にかかる多層熱収縮性フィルムは、環状オレフィン系樹脂の好ましいガラス転移温度を60〜90℃、より好ましい温度を70〜80℃とし、表裏フィルム層の表面がコート層で覆われてなること以外は、上記第1の態様にかかる多層熱収縮性フィルムと同様である。よって以下では、重複する物性および製法についての説

明は省略する。なお、上記ガラス転移温度の範囲としたのは、ガラス転移温度が60℃未満では多層熱収縮性フィルムの自然収縮率が大きくなる傾向にある一方、90℃を超えると横方向の熱収縮率が小さくなる傾向にあることによる。

- [0097] 本発明の第2の態様にかかる多層熱収縮性フィルムは、上記第1の態様と同様の多層熱収縮性フィルムに、ホットウォーマー用途やホットベンダー用途に必要とされる耐熱性、耐ブロッキング性、滑性を付与するため、フィルムの表フィルム層側にオーバーコート層を設けたものである。
- [0098] オーバーコート層は、表フィルム層のうち少なくとも後記するセンターシール部に相当する部分を除いて設ける必要がある。何故なら、表フィルム層の全面に設けると、必要とするセンターシール強度が確保できなくなるからである。センターシール部に相当する部分を除く表フィルム層全面にオーバーコート層を設けることがより好ましい。
- [0099] オーバーコート層を形成するためのオーバーコート剤は、樹脂をトルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール等適宜の溶剤に溶解したものである。該樹脂はフィルムの表フィルム層と密着性がよく、且つ必要な耐熱性を有するものであれば特に限定するものではない。例えば、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリアミド樹脂が例示できる。これらの中でも、耐熱性を容易にコントロールすることができるという点からアクリル樹脂が好ましい。
- [0100] 耐ブロッキング性、滑性をさらに向上させるため、オーバーコート剤にはシリコンオイルやポリエチレンワックス、フッ素系ワックス等を添加することがより好ましい。
- [0101] 耐熱性、耐ブロッキング性の好ましい目安としては、フィルムのオーバーコート層同士が向かい合うように重ねて、荷重17g/cm<sup>2</sup>、温度70℃で14日間放置した後フィルム同士がブロッキングしていない状態のものである。
- [0102] また、滑性の好ましい目安としては、ASTM D 1894に準拠して測定した $\mu s$ (静摩擦係数)及び $\mu d$ (動摩擦係数)が0.13〜0.35、より好ましくは0.15〜0.25である。
- [0103] オーバーコート層(乾燥後)の厚さは好ましくは0.2〜2.0 $\mu m$ 、より好ましくは0.5〜1.5 $\mu m$ である。

[0104] なお、オーバーコート剤に架橋アクリル樹脂やシリカ等の微粒子を添加することにより、オーバーコート層を艶消し調とすることも可能である。

[0105] フィルムの表フィルム層側にオーバーコート層を設ける手段は各種のコーティング等の手段によってもよいが、グラビア印刷を利用するのがより好ましい。何故ならば、前記の印刷と同じ印刷機で連続して行えるからである。この場合、印刷後フィルムを反転してからオーバーコート層を設ける必要がある。

[0106] グラビア印刷にてオーバーコート層を設けるときのオーバーコート剤の粘度は、ザーンカップ # 3で13〜20秒が好ましい。

ホットウォーマー用途やホットベンダー用途において、フィルムの裏フィルム層の非印刷部とペットボトル等の容器とのブロッキングを防止するために、フィルムの裏フィルム層側にさらにインナーコート層を設けることが望ましい。インナーコート層は後記するセンターシール部に相当する部分を除いた裏フィルム層全面に設けてもよいが、コストの点から、裏フィルム層のセンターシール部に相当する部分を除いた非印刷部をカバーする程度に設けるのがより好ましい(センターシール部までインナーコート層を設けると、必要とするセンターシール強度が確保できなくなる)。

[0107] インナーコート層を形成するインナーコート剤としては前記オーバーコート剤と同様のものが使用できる。インナーコート層(乾燥後)の厚さは好ましくは0.2〜2.0  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.5〜1.5  $\mu\text{m}$ である。

[0108] フィルムの裏フィルム層側にインナーコート層を設ける手段は各種のコーティング等の手段によってもよいが、グラビア印刷を利用するのがより好ましい。そしてオーバーコートも同様にグラビア印刷を利用すれば、印刷、インナーコート、及びオーバーコートが1つの印刷機で連続して行え、生産性に優れる。この場合、印刷後インナーコートを設け、次いで、フィルムを反転してからオーバーコート層を設ける必要がある。

[0109] グラビア印刷にてインナーコート層を設けるときのインナーコート剤の粘度は、ザーンカップ # 3で13〜20秒が好ましい。

[0110] 次に代表的な実施例を比較例と共に挙げて説明する。本発明で使用した物性値の測定及び評価は以下によった。

[0111] 90℃温水中(又は沸騰水中)における横方向の熱収縮率、フィルムの縦方向の引

裂伝播強度、横方向の収縮応力、フィルムの腰(硬さ)の測定は、上記第1の態様と同様にして行った。

[0112] フィルムの $\mu s$ (静摩擦係数)、 $\mu d$ (動摩擦係数)の測定は以下の方法によった。即ち、新東科学株式会社製 HEIDON surface property tester 14DRを使用し、ASTM D 1894に準拠して測定した(10点平均値)。

[0113] オーバーコート層(オーバーコート層のないフィルム(比較例1)は表フィルム層)の耐ブロッキング性評価は以下の方法によった。即ち、フィルムの横方向×フィルムの縦方向=50mm幅×50mm幅にサンプルを切り出し、オーバーコート層(オーバーコート層のないフィルム(比較例1)は表フィルム層)同士が向かい合うように重ねて、荷重17g/cm<sup>2</sup>、温度70℃で14日間放置した後フィルム同士がブロッキングしていない状態のものを○、少しブロッキングしているものを△、ブロッキングしているものを×とした。

[0114] なお、評価が○のものはホットウォーマー、ホットベンダーでの実使用でもフィルム同士のブロッキング現象が発生しなかった。

[0115] インナーコート層(インナーコート層のないフィルム(比較例1)は裏フィルム層)の耐ブロッキング性評価は以下の方法によった。即ち、ペットボトルにラベルを熱収縮装着させ温度70℃で14日間放置した後、ミシン目からラベルを手で剥離したとき、フィルムの非印刷部において痕跡が残らずきれいに剥離できたものを○、痕跡が残ったものを△、フィルムが破れるほど強くブロッキングしていたものを×とした(フィルムの印刷部は耐ブロッキング性良好)。

[0116] なお、評価が○のものはホットウォーマー、ホットベンダーでの実使用でもフィルムとボトルとの間でブロッキング現象が発生しなかった。

[0117] (実施例5)

上記第1の態様の実施例1にかかるフィルムの片面(裏フィルム層と呼ぶ)に、グラビア印刷機で印刷インキとして大阪印刷インキ製造株式会社製 フェスタ14007(樹脂分はウレタン-硝化綿系樹脂)を用いて、所定の図柄の5色印刷を施した。印刷図柄

はフィルムの幅方向に4丁取りで(4分割スリット可能な)、ラベルにしたときの上端部と下端部とが非印刷部となるように、間欠的な図柄になっており、その間隔は10mmであった。又、センターシールのシール代(6mm幅)の両端部に相当する部分も非印刷部となるような図柄であった(図2参照)。

- [0118] 引き続き、同印刷機で大阪印刷インキ製造株式会社製 フェスタスリップ14092インナーコート剤(樹脂はアクリル樹脂、少量のシリコンオイル、ポリエチレンワックス、フッ素系ワックスを含む)を用いて、裏フィルム層のセンターシール部に相当する部分を除いた非印刷部をカバーする程度にインナーコート層を設けた(乾燥後の厚さは1.0  $\mu$ m)。
- [0119] 引き続き、同印刷機内でフィルムを反転させ、大阪印刷インキ製造株式会社製 フェスタ14008オーバーコートメジウム改1(樹脂はアクリル樹脂、少量のシリコンオイル、ポリエチレンワックス、フッ素系ワックスを含む)を用いて、反対面(表フィルム層と呼ぶ)のセンターシール部に相当する部分を除く全面にオーバーコート層を設けた(乾燥後の厚さは1.0  $\mu$ m)。
- [0120] このフィルムの横方向の熱収縮率(90℃温水10秒と沸騰水10秒の)、縦方向の引裂伝播強度、90℃温水中の横方向収縮応力、腰(硬さ)、及びオーバーコート層の耐ブロッキング性評価を表2に示す。
- [0121] また、フィルム全面にオーバーコート層とインナーコート層とを設けたものを別途作成した。このフィルムのオーバーコート層同士の $\mu$ s、 $\mu$ d、インナーコート層同士の $\mu$ s、 $\mu$ dを表2に示す。
- [0122] また、この実施例5のフィルムをスリッター機で4丁に(4分割に)スリットし、得られた1本のフィルムを用いて、丸形状の1本線のミシン目加工を施しながら(図は省略)、図1に示すような機構のセンターシール装置を用い、有機溶剤としてシクロヘキサン100質量部とメチルエチルケトン5質量部との混合溶剤を用い、インナーコート層(印刷面)が内面になるようにして加工速度150m/分でセンターシールしチューブ状の熱収縮性ラベル(原反)を作製した。なお、折り径は108.5mm、シール代は6mm幅であった。
- [0123] 次いで、このチューブを80mm長にカットして筒状熱収縮性ラベルとし、ペットボト

ルを挿入し、湿熱方式の収縮トンネル(長さ5m、蒸気圧0.05ー0.07MPa)を用いて90℃、7秒湿熱処理して、該ラベルをペットボトルに熱収縮装着させた。ラベルはタイトにボトルに密着しており、シワ、アバタ等のない美しいものであった。

[0124] このインナーコート層の耐ブロッキング性評価は○であった。なお、このラベルは縦方向の引裂伝播強度が適度に小さいので、ミシン目から手で容易にラベルを剥離することができた。

[0125] (比較例4)

インナーコート層及びオーバーコート層を設けなかった以外実施例5と同様にして、印刷が施された熱収縮性フィルムを得た。

[0126] このフィルムの表フィルム層の耐ブロッキング性評価を表2に示す。

[0127] 次いで、このフィルムを用いる以外実施例2と同様にして、ペットボトルに熱収縮装着させた。この裏フィルム層(印刷面側)の耐ブロッキング性評価は×であった。

[0128] 印刷を施す前のフィルムの表フィルム層同士の $\mu s$ 、 $\mu d$ 、及び表フィルム層同士の $\mu s$ 、 $\mu d$ を表2に示す。

[0129] (実施例6)

中間層の樹脂組成を、F239Vを65質量%、タフマーA4085を7質量%、APEL8009Tを28質量%とした以外実施例5と同様にして、オーバーコート層及びインナーコート層が設けられた多層熱収縮性フィルムを得た。

[0130] このフィルムの横方向の熱収縮率(90℃温水10秒と沸騰水10秒の)、縦方向の引裂伝播強度、90℃温水中の横方向収縮応力、腰(硬さ)、及びオーバーコート層の耐ブロッキング性評価を表2に示す。

[0131] 次いで、このフィルムを用いる以外実施例5と同様にして、ペットボトルに熱収縮装着させた。このインナーコート層の耐ブロッキング性評価は○であった。

[0132] (比較例5)

中間層の樹脂組成を、F239Vを45質量%、タフマーA4085を5質量%、APEL8009Tを50質量%とした以外実施例5と同様にして、オーバーコート層及びインナーコート層が設けられた多層熱収縮性フィルムを得た。

[0133] このフィルムの横方向の熱収縮率(90℃温水10秒と沸騰水10秒の)、縦方向の引

裂伝播強度、90℃温水中の横方向収縮応力、腰(硬さ)、及びオーバーコート層の耐ブロッキング性評価を表2に示す。

[0134] 次いで、このフィルムを用いる以外実施例5と同様にして、ペットボトルに熱収縮装着させた。このインナーコート層の耐ブロッキング性評価は○であった。

[0135] (比較例6)

中間層の樹脂組成を、F239Vを90質量%、タフマーA4085を10質量%とした以外実施例5と同様にして、オーバーコート層及びインナーコート層が設けられた多層熱収縮性フィルムを得た。

[0136] このフィルムの横方向の熱収縮率(90℃温水10秒と沸騰水10秒の)、縦方向の引裂伝播強度、90℃温水中の横方向収縮応力、腰(硬さ)、及び表フィルム層の耐ブロッキング性評価を表2に示す。

[0137] 次いで、このフィルムを用いる以外実施例5と同様にして、ペットボトルに熱収縮装着させた。このインナーコート層の耐ブロッキング性評価は○であった。

[0138] (実施例7)

中間層の樹脂組成を、45質量%のF239Vと5質量%のタフマーA4085と50質量%の比較例6で得たフィルムの粉碎品との混合物(APEL8009Tの中間層に占める割合は約12質量%)とした以外実施例5と同様にして、オーバーコート層及びインナーコート層が設けられた多層熱収縮性フィルムを得た。

[0139] このフィルムの横方向の熱収縮率(90℃温水10秒と沸騰水10秒の)、縦方向の引裂伝播強度、90℃温水中の横方向収縮応力、腰(硬さ)、及びオーバーコート層の耐ブロッキング性評価を表2に示す。

[0140] 次いで、このフィルムを用いる以外実施例5と同様にして、ペットボトルに熱収縮装着させた。このインナーコート層の耐ブロッキング性評価は○であった。

[0141] (比較例7)

表裏フィルム層の樹脂組成に、アペル8009Tを99質量%、ベース樹脂としてのエボリュースP2320に10質量%の合成シリカを含ませたマスターバッチを1質量%用いた以外実施例5と同様にして、フィルムを製造しようとしたところ、巻取工程において皺が入り、満足なフィルムが得られなかった。

[0142] この表裏フィルム層の皺のない部分の $\mu s$ 、 $\mu d$ を測定すると、両層とも $\mu s$ が0.75、 $\mu d$ が0.74であった。

[0143] <表2>

(表2)

	実施例5	実施例6	実施例7	比較例4	比較例5	比較例6
熱収縮率						
90℃×10秒	58	58	58		59	56
沸騰水×10秒	66	66	66		67	66
引裂伝播強度 (mN)	642	658	696		323	834
収縮応力 (Mpa)	6.7	6.7	6.6		6.9	6.2
腰 (硬さ) (mN)						
縦方向	22.2	23.0	21.7		25.5	19.1
横方向	24.3	25.1	23.8		29.3	23.0
オーバーコート層				(注1)		
$\mu s$	0.20			0.45		
$\mu d$	0.18			0.44		
インナーコート層				(注2)		
$\mu s$	0.20			0.45		
$\mu d$	0.18			0.43		
オーバーコート層の耐ブロッキング性評価	○	○	○	(注1) ×	○	○

(注1) 表フィルム層を測定、評価

(注2) 裏フィルム層を測定

[0144] 以上説明したように、本発明の第2の態様にかかるフィルムは軽く、比重を1未満とするとペットボトルのリサイクル工程において比重分離機による分離が可能となる。また、熱収縮時に指紋付着部が白化しない。さらに、要求されるヘーズ(透明性)、光沢、耐衝撃強度、収縮応力、腰(硬さ)等のレベルを維持しながら、熱収縮特性(高熱収縮率)とミシン目特性(縦方向の低引裂強度)に優れる。

[0145] また、表裏フィルム層における直鎖状低密度ポリエチレンをメタロセン触媒系として、石油樹脂の添加量を大幅に削減するまたは全く添加しないことにより、指紋白化や透明性を十分に向上しつつ、フィルムを熱収縮する装着ライン上でラベル同士がブロッキングするのを防止することができる。さらに、オーバーコート層やインナーコート層を備えているため、高温かつ荷重状態での長期保存等の過酷な保存条件下においても、フィルムのブロッキング現象を防止することができる。よって、耐熱性、耐ブロッキング性、滑性に優れているので、スーパー、コンビニ等におけるホットウォーマー用途や自動販売機におけるホットベンダー用途に最適である。



[0146] <その他の事項>

上述したように、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)は、チーグラ・ナッタ触媒系のものを用いてもよいが、メタロセン触媒系のものを用いることが好ましい。

- [0147] 例えば、表裏フィルム層を、エチレンと環状オレフィンとのランダム共重合体(三井化学株式会社製 APEL8009T)68質量%と、炭素数6の $\alpha$ -オレフィンを共重合成分とするチーグラ・ナッタ触媒により重合されたチーグラ・ナッタ触媒系の直鎖状低密度ポリエチレン(三井化学株式会社製 ウルトゼックス1520L)31質量%と、ウルトゼックス1520Lをベース樹脂とし合成シリカを10質量%含むマスターバッチ1質量%との樹脂組成物とした以外、実施例1と同様にして得た多層熱収縮性フィルムでは、そのヘーズが3.5〜4.0%となり、荷重1.1kg/cm<sup>2</sup>、温度70℃で20時間放置した場合のフィルムを引き剥がすために要する力(熱ブロッキング度)が1.3N/cmとなる。これに対し、実施例1にかかる多層熱収縮性フィルムでは、ヘーズが2.5〜2.7%、熱ブロッキング度が0.3N/cmとなった。

- [0148] よって、フィルムの透明性および耐熱性等を向上する側面から、表裏フィルム層に用いるLLDPEをメタロセン触媒系とすることがより好ましい。

### 産業上の利用可能性

- [0149] 以上説明したように、本発明では、本発明のフィルムは軽く、比重を1未満とするとペットボトルのリサイクル工程において比重分離機による分離が可能となる。また、熱収縮時に指紋付着部が白化しない。さらに、要求されるヘーズ(透明性)、光沢、耐衝撃強度、収縮応力、腰(硬さ)等のレベルを維持しながら、熱収縮特性(高熱収縮率)とミシン目特性(縦方向の低引裂強度)に優れる。

## 請求の範囲

- [1] 環状オレフィン系樹脂55〜95質量%と直鎖状低密度ポリエチレン45〜5質量%との樹脂組成物からなる表裏フィルム層と、
- プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体95〜55質量%又は該共重合体を主成分とする樹脂組成物95〜55質量%と環状オレフィン系樹脂5〜45質量%との樹脂組成物からなる中間フィルム層と
- を有する少なくとも3層以上積層された多層熱収縮性フィルムであって、
- 且つ、90℃温水に10秒間浸漬したときの横方向の熱収縮率が50%以上あり、縦方向の引裂伝播強度が800〜350mNであることを特徴とする多層熱収縮性フィルム。
- [2] 請求項1に記載の多層熱収縮性フィルムにおいて、
- 前記プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体を主成分とする樹脂組成物が、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体と石油樹脂とからなる樹脂組成物である。
- [3] 請求項1に記載の多層熱収縮性フィルムにおいて、
- 前記プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体を主成分とする樹脂組成物が、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体と石油樹脂と低結晶性エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体及び／又は低結晶性プロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体とからなる樹脂組成物である。
- [4] 請求項1に記載の多層熱収縮性フィルムにおいて、
- 前記直鎖状低密度ポリエチレンがメタロセン触媒系の直鎖状低密度ポリエチレンである。
- [5] 請求項1〜4のいずれか1項に記載の多層熱収縮性フィルムにおいて、
- 少なくとも片面の濡れ張力が38〜48mN/mの範囲にある。
- [6] 容器本体と、
- 前記容器本体に熱収縮装着された、請求項1〜5のいずれか1項に記載の多層熱収縮性フィルムからなるラベルと
- を備えた容器。
- [7] 下記樹脂組成物(1)からなる表裏フィルム層と下記樹脂組成物(2)からなる中間フィ

フィルム層とを有する少なくとも3層以上積層された熱収縮性フィルムの表フィルム層の前記中間フィルム層側と反対側の主面にオーバーコート層が設けられたことを特徴とする多層熱収縮性フィルム。

樹脂組成物(1):環状オレフィン系樹脂55〜95質量%と直鎖状低密度ポリエチレン45〜5質量%とからなる樹脂組成物。

樹脂組成物(2):プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体95〜55質量%又は該共重合体を主成分とする樹脂組成物95〜55質量%と環状オレフィン系樹脂5〜45質量%とからなる樹脂組成物。

[8] 請求項7に記載の多層熱収縮性フィルムにおいて、

前記多層熱収縮性フィルムの裏フィルム層の前記中間フィルム層側と反対側の主面にインナーコート層がさらに設けられたことを特徴とする多層熱収縮性フィルム。

[9] 請求項7に記載の多層熱収縮性フィルムにおいて、

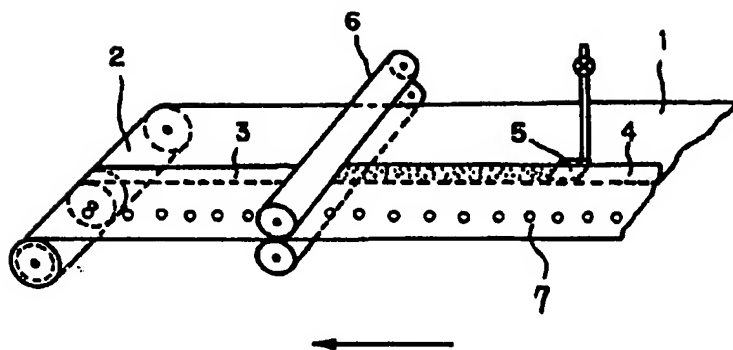
前記直鎖状低密度ポリエチレンがメタロセン触媒系の直鎖状低密度ポリエチレンである。

[10] 容器本体と、

前記容器本体に熱収縮装着された、請求項7〜9のいずれか1項に記載の多層熱収縮性フィルムからなるラベルと  
を備えた容器。

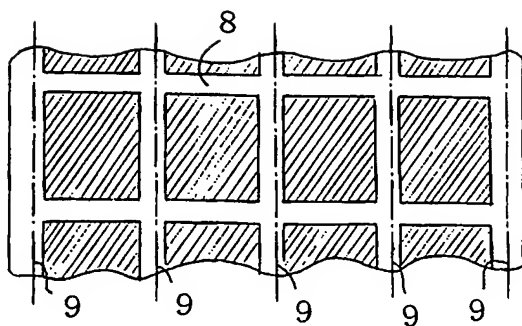
[図1]

F i g . 1



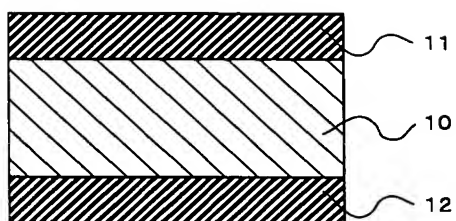
[図2]

F i g . 2



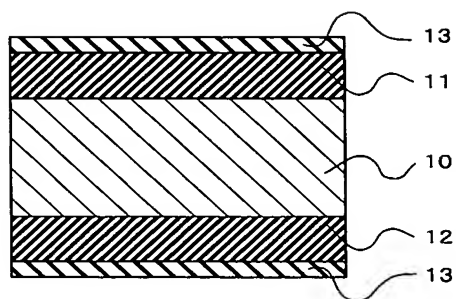
[図3]

F i g . 3



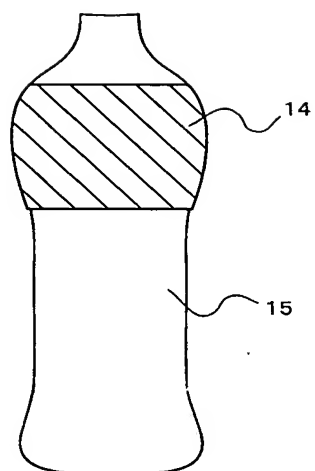
[図4]

F i g . 4



[図5]

F i g . 5





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008098

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> B32B27/00, G09F3/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> B32B1/00-35/00, G09F3/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2004-170468 A (Fuji Seal, Inc.), 17 June, 2004 (17.06.04), Claim 1; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2001-162725 A (C. I. Kasei Co., Ltd.), 19 June, 2001 (19.06.01), (Family: none)	1-10
A	JP 2002-234115 A (Gunze Ltd., Grand Polymer Co., Ltd.), 20 August, 2002 (20.08.02), (Family: none)	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 September, 2004 (13.09.04)		Date of mailing of the international search report 28 September, 2004 (28.09.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/008098

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B32B27/00, G09F3/04

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B32B1/00-35/00, G09F3/04

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X	JP 2004-170468 A (株式会社フジシール) 2004.06.17 請求項1、実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2001-162725 A (シーアイ化成株式会社) 2001.06.19 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-234115 A (グンゼ株式会社、株式会社グランドポリマー) 2002.08.20 (ファミリーなし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.09.2004

国際調査報告の発送日

28.9.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川端 康之

4S

9156

電話番号 03-3581-1101 内線 3430